

Preparação e caracterização de biofimes comestíveis a base de nanoestruturas poliméricas em matriz de pectina

DOI: 10.30609/JETI.2019-7766

Vanessa S. Santos¹, Fauze A. Aouada¹, Márcia R. de Moura¹

¹Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira, SP, Brasil.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi produzir filmes biodegradáveis com nanopartículas de quitosana em matriz de pectina. As nanopartículas foram obtidas por condensação de refluxo e os filmes foram produzidos pela técnica de casting, utilizando-se uma solução filmogênica composta por nanopartículas de quitosana (NPsQs) e pectina. As nanopartículas em solução foram caracterizadas quanto ao seu tamanho, através de espalhamento dinâmico de luz (DLS) e sua estabilidade, medida pelo potencial Zeta. Os filmes foram analisados por Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Os filmes obtidos apresentaram uma superfície bastante homogênea.

Palavras-chave: Filmes comestíveis, nanopartículas de quitosana, pectina

1.- Introdução

Os filmes comestíveis a base de biopolímeros, tem se tornado um método inovador e apresentam características adequadas na confecção de embalagens primárias. Por serem capazes de formar matrizes contínuas, é possível produzir embalagens efetivas, no armazenamento e transporte de alimentos, além de ser uma alternativa eficaz no aumento da vida de prateleira dos insumos. Tal fato ocorre, pela capacidade desses filmes em promover barreira à passagem de gases e vapor de água, além de, carrear substâncias, capazes de retardar a contaminação do alimento por micro-organismos (1-3).

Dentre os diversos biopolímeros que são utilizados como matrizes poliméricas para tal aplicação, a pectina tem se destacado por apresentar características favoráveis na confecção de soluções filmogênica, tais como baixa toxicidade, alta biocompatibilidade, biodegradabilidade e não apresentar nenhum risco a saúde, além de ser um hidrocolóide capaz de formar redes que capturam água e formam géis em concentrações abaixo de 1 % (m/v) (4). Sua obtenção se dá principalmente através dos resíduos de processamento de sucos de maçã e laranja, sendo assim, uma matéria prima de fácil acesso e custo benefício (5).

Apesar das características favoráveis, para a aplicação desses materiais, em embalagens comestíveis, o produto final, ainda tem apresentado algumas propriedades desfavoráveis, quando comparadas aos filmes produzidos, a partir de polímeros sintéticos comerciais. Características essas como, baixa propriedade de barreira, baixa resistência mecânica e desempenho térmico inferior, o que acaba limitando sua utilização como material em embalagens primárias (6).

Pensando nisso, o uso da nanotecnologia no setor de alimentos, tem se tornado um grande aliado, pelo fato da sua inserção em matrizes poliméricas, melhorar ou potencializar as características dos biopolímeros (7-8). A quitosana que é um biopolímero obtido a partir da desacetilação da quitina (maior constituinte de exoesqueletos de crustáceos e outros animais marinhos) tem se tornado uma matéria prima bastante promissora na indústria alimentícia. Características como não toxidade, biodegradabilidade e origem natural (abundante), tem feito desse insumo, promissor, e as inovações em torno de suas aplicações tem crescido a cada ano (9-12).

O objetivo deste trabalho foi produzir filmes biodegradáveis com nanopartículas de quitosana em matrizes de pectina para aplicação em embalagens comestíveis.

2.- Material e Métodos

2.1. Material

Os reagentes empregados na preparação e nos procedimentos laboratoriais foram utilizados sem purificação adicional. São descritos a seguir: quitosana em pó da POLYMAR, Fortaleza-Brasil (MW = 71,3 kDa, grau de desacetilação 94%), ácido metacrílico (MAA) da Aldrich chemistry (MW= 86, 09 kDa, St. Louis, USA), persulfato de Potássio P.A-ACS, (Dinâmica PM: 270,32) e pectina de alto grau de metoxilação.

2.2 Solução de nanopartículas

As nanopartículas foram preparadas pela polimerização do ácido metacrílico (MAA) em solução de quitosana, em duas etapas (13):

1º Etapa: Solubilizou-se 0,2% (m/v) de quitosana em solução aquosa de ácido metacrílico sob agitação constante por 5 horas.

2º Passo: A solução foi então transferida para um condensador de refluxo e a esta, foi adicionado persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) como iniciador. O sistema foi fechado e mantido a 70°C para a polimerização do ácido metacrílico (ao longo da reação, ocorre o aumento do poli (ácido metacrílico) na solução, que muda de transparente para uma suspensão opalescente, indicando a formação de nanopartículas (QS-PMMA). Após 1 hora de reação, a suspensão foi imersa em banho de gelo, para interromper a polimerização.

2.3 Tamanho médio e potencial Zeta

As análises de tamanho médio e potencial Zeta das NPsQs foram realizadas em um aparelho Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Inc., Irvine, Calif., E.U.A.). O equipamento baseia-se na difração do raio laser, onde o detector encontra-se posicionado em um ângulo fixo de 173° em relação ao ângulo de incidência. Para as análises de tamanho médio, foram utilizadas três gotas de cada suspensão de NPsQs diluídas em 3 mL de água deionizada. As medidas foram realizadas em triplicata a 25 °C. As análises de potencial Zeta foram realizadas em uma célula capilar contendo dois eletrodos, através da aplicação de um

campo elétrico. Foram utilizadas soluções de NPsQs sem diluição em temperatura ambiente (25 °C).

2.4 Preparação dos filmes

Os filmes foram preparados através da técnica de “casting”. A pectina, com alto grau de metoxilação, foi dissolvida na solução QS-PMAA e mantida sob agitação vigorosa (15.000 rpm) durante 24 h. Após este período, a solução foi mantida em repouso para subtrair as bolhas formadas durante a agitação.

2.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Para obtenção dos espectros na região do infravermelho, utilizou-se um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, WI). Aproximadamente 150 mg de KBr foram macerados em um almofariz com pistilo de ágata utilizando uma amostra suficiente para compor 2,0% (m/m) da mistura. Um mínimo de 64 “varreduras” foi empregado para cada amostra numa resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Os reagentes empregados na preparação e nos procedimentos, foram utilizados sem purificação adicional.

3- Resultado e discussão

3.1 Tamanho médio e potencial zeta

O tamanho das nanopartículas é um fator que influencia diretamente na estabilidade da solução e pode modificar significativamente algumas propriedades do material. Através do Espalhamento de luz dinâmica (DLS) determinou-se o tamanho médio das nanopartículas de quitosana em solução. O teor de nanopartículas na solução foi de 2% (m/v), e estas apresentaram-se esféricas com tamanho médio de 317 nm. Com o potencial Zeta, pode-se determinar a estabilidade da solução de NPsQs. Os valores obtidos dependem do tamanho da partícula em solução e quanto maior o tamanho da partícula maior a concentração de íons NH_3^+ na superfície, o que lhe confere maior carga positiva superficial. O potencial zeta positivo encontrado na superfície das partículas é devido às características catiônicas das cadeias de quitosana. Os valores dos tamanhos das partículas e o potencial zeta são mostrados na tabela 1. Estes valores indicam que a solução é favorável para a formação de suspensão de partículas estáveis, uma vez que são superiores no módulo, a +20 V (14).

Outro fato interessante no nosso trabalho é a grande estabilidade das soluções preparadas, ou seja, por um período de quatro meses nossa suspensão está estável, não apresentando indício do aparecimento de agregados.

Tabela 1. Valores médio das nanopartículas em solução e do potencial Zeta

Tamanho (nm)	Potencial Zeta (V)
316	+20,8
316	+20,9
320	+22,5
Média	
317	+21,4

3.2 Aspecto do filme

Uma avaliação subjetiva dos filmes, foi feita no início do trabalho. Nessa avaliação, foram observadas as seguintes características: continuidade (ausência de rupturas e fraturas após a secagem), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis visíveis a olho nú, zonas de opacidade ou de cores diferenciadas) e manuseabilidade (possibilidade de manusear o filme sem riscos de ruptura) (15). Os filmes foram classificados de acordo com um padrão em excelente, bom ou deficiente.

Com base nesses resultados, foram determinadas a concentração do polímero e a temperatura de preparo dos filmes para posterior caracterizações. De uma maneira geral, os filmes escolhidos, apresentaram-se transparentes e com um bom aspecto visual (figura 1).



Figura 1: Filme preparado através da técnica de casting

3.3 Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 1 mostra os espectros vibracionais na região do infravermelho da quitosana pura (pó) (Figura 2(a)), pectina pura (pó) (Figura 2(b)) e do filme de nano partículas de quitosana (NPsQs) em matriz de pectina (Figura 2(c)). Através deles é possível observar a interação entre o grupamento amina da quitosana (Qs) e o grupamento ácido do PMAA. O espectro de quitosana pura, representado pela Figura 2(a), apresenta pico característico correspondente ao estiramento da ligação C=O da amina primária, em aproximadamente 1649 cm^{-1} . Os picos referentes ao estiramento C-O podem ser observados em 1083 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} , sendo possível ainda observar as vibrações dos anéis piranosídicos em aproximadamente 620 cm^{-1} (16). Comparando os espectros da Figura 2(a) e 2(c) é possível observar a interação iônica entre o MAA e a quitosana, o que caracteriza a formação de nanopartículas. Tal fato está evidenciado pelo surgimento de duas novas bandas em aproximadamente 1638 cm^{-1} e 1545 cm^{-1} , referente aos grupos COO^- e grupo NH_3^+ , respectivamente. Através do espectro da matriz utilizada para preparação dos filmes, representado pela Figura 2(b), observa-se picos bem evidenciados entre 1750 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} , que caracterizam o estado dos grupos carboxílicos (17). A banda em aproximadamente 1743 cm^{-1} é indicativa do estiramento C=O de grupos carboxílicos não-ionizados (metilados ou protonados), e a intensidade do pico nessa região é um indicativo de que a pectina utilizada é de alto grau de metoxilação.

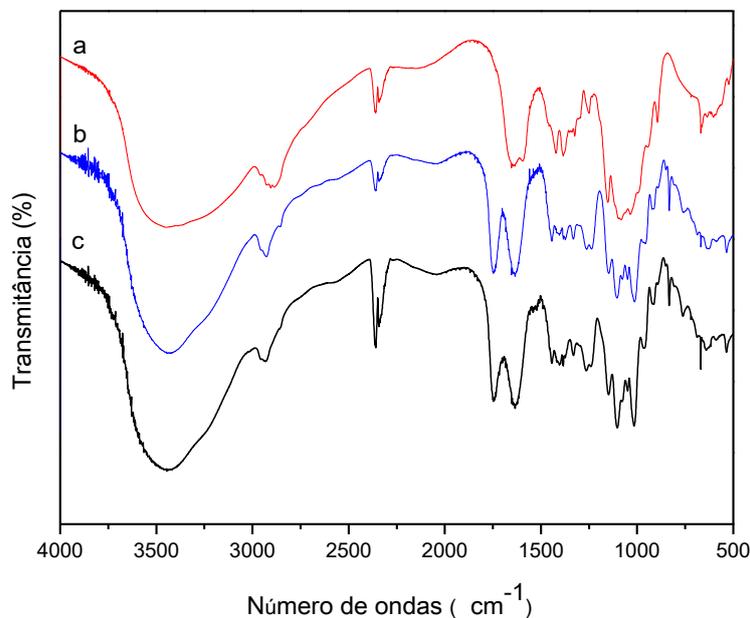


Figura 2 - Espectros no infravermelho: quitosana pura (a), pectina pura (b) NPQs na pectina da matriz (c)

4.- Conclusão

Os filmes bioativos nanoestruturados foram obtidos com sucesso, apresentando aparência homogênea e contínua, além de leve transparência e maleabilidade, propriedades consideradas satisfatórias para aplicação como filmes comestíveis. De acordo com os resultados obtidos pela espectroscopia de infravermelho (FT-IR), é possível comprovar a interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica. Através dos valores do potencial Zeta, pode-se concluir que a solução de NPsQs é estável. Portanto, a nanotecnologia pode ser uma grande ajuda para melhorar as propriedades dos filmes, contribuindo para o desenvolvimento de novos materiais, tornando-os potenciais candidatos a serem aplicados em embalagens.

5.- Bibliography

- [1] M. CAROCHO et al. *Trends in Food Science & Technology* 45, 284–295 (2015).
- [2] R. SANTOS. *Trends in Food Science & Technology* 61, 132–140 (2017).
- [3] J. THOGERSEN. *Scandinavian Journal of Management* 12, 291–304 (1996).
- [4] M. ABID et al. *Food Chemistry* 215, 318-325 (2017).
- [5] R. CIRIMINNA et al. *Bioproducts and Biorefining* 4, 377 (2015).
- [6] M. A. CERQUEIRA et al. *Trend in Food Science & Technology* 22, 662-671 (2011).
- [7] J. ANTONIOU et al. *Food Hydrocolloids* 44, 309-319 (2015).
- [8] O. B. G. ASSIS. *Química Nova* 33, 603-606 (2010).
- [9] M. R. MOURA et al. *Journal of Food Engineering* 92, 448 – 453 (2009).
- [10] N. DURAN et al. *Embrapa Instrumentation*. São Paulo: [s.n.], 2006.
- [11] F. N. CRESPILO. *A nanociência em parceria com o meio ambiente*. Mult. olhares, 2005.
- [12] M. C. R. CASANOVA. *Synthesis, characterization and stability study of metallic nanoparticles stabilized in polyelectrolytes and thiols*. Masters dissertation. São Carlos, Brazil: University of São Paulo, 2010.
- [13] M. R. MOURA et al. *Journal of Colloid and Interface Science* 321, 477–483 (2008).
- [14] M. V. LOREVICE et al. *Química Nova* 37, 931-936 (2014).
- [15] E. S. MONTERREY, et al. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 19, 294 (1999).
- [16] E. TONHI et al. *Química Nova* 25, 943- 948 (2002).
- [17] M. FILIPOV. *Food Hydrocoll* 1, 343 (1999).